

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-339849

(43)Date of publication of application : 10.12.1999

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 10-144105

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEMICAL CORP

(22)Date of filing : 26.05.1998

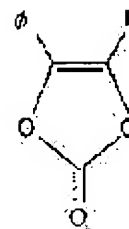
(72)Inventor : SUZUKI HITOSHI
SATO TOMOHIRO
KOTADO MINORU

(54) ELECTROLYTE FOR NONAQUEOUS SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To minimize the decomposition of an electrolyte by using an organic solvent containing a solute and one or more kinds of vinylene carbonates having the phenyl group.

SOLUTION: Vinylene carbonates having the phenyl group and expressed by the formula, where ϕ is the phenyl group and R is H, a C1-4 alkyl group or phenyl group, are contained in an organic solvent by 0.05-40 wt.%, a solute is a lithium salt, and its density in a nonaqueous electrolyte is preferably set to 0.5-2 mol/l. Phenyl vinylene carbonate, diphenylene vinyl carbonate or methylphenylene carbonate is used as the compound of the formula. Propylene carbonate can be mixedly used. When this organic solvent is used, a considerably stable ion-permeable protective film is generated on an electrode surface kept in contact with the electrolyte, and the decomposition of the electrolyte is minimized. The electrolyte for a nonaqueous secondary battery having an excellent cycle characteristic and a high energy density can be obtained.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries. It is related with the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries which contains specific aromatic carbonate in detail. The electrolytic solution of this invention can suppress the decomposition to the minimum, and its capacity is high, and it can produce the lithium secondary battery which was excellent in the cycle property.

[0002]

[Description of the Prior Art] A non-drainage system rechargeable battery (lithium secondary battery) with a high energy density attracts attention with lightweight-izing of an electric product in recent years, and a miniaturization, and various researches are done. Moreover, an improvement of a cell property is also demanded with expansion of the application field of a lithium secondary battery, and the improvement of the electrolytic solution is also demanded corresponding to it. As a solvent of a nonaqueous electrolyte, the non-drainage system organic solvent of carbonate, such as ethylene carbonate, propylene carbonate, diethyl carbonate, and gamma-butyrolactone, or ester has been used, for example.

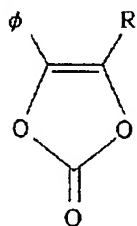
[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, about a lithium secondary battery, there was operating potential width of face more than 3V, and even if it used the electrolytic solution which contains the above comparatively stable non-drainage system organic solvents by using a lithium with very high activity, in charge-and-discharge process, decomposition of the electrolytic solution on the front face of an electrode was not avoided, but originated in it, and had problems, such as decline in charge-and-discharge efficiency, and a fall of a cycle property. this invention is made in order to solve this trouble, it suppresses decomposition of the electrolytic solution of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery to the minimum, and offers the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries of the high-energy density which was excellent in the cycle property.

[0004]

[Means for Solving the Problem] As a result of inquiring wholeheartedly in view of this situation, by using the organic system solvent containing specific aromatic carbonate, this invention persons find out that the aforementioned technical problem can be solved, and came to complete this invention. That is, the summary of this invention is the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries characterized by the thing for which the aforementioned organic system solvent is chosen from the compound expressed with the following general formula (I) in the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries which consists of a solute and an organic system solvent, and which contain a kind at least, and [0005].

[Formula 2]



(I)

[0006] (phi expresses among a formula the phenyl group which may have the alkyl group, and R expresses the phenyl group which may have the hydrogen atom, the carbon number 1, the alkyl group of 4, or the alkyl group)

[0007]

[Function] By using the organic system solvent which contains the vinylene carbonate derivative which has a phenyl group as a solvent of the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries, the protective coating of quite stable ionic permeability generates on the electrode front face which touches the electrolytic solution, and it is thought that decomposition of the electrolytic solution is suppressed to the minimum.

[0008]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, this invention is explained in detail. The electrolytic solution of this invention is characterized by containing the compound expressed with a general formula (I) as an organic system solvent. In a general

formula (I), phi expresses the phenyl group which may have the alkyl group. Here, as the alkyl group of carbon numbers 1-8, and its example, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl, a hexyl machine, etc. are mentioned, for example, and a methyl group and an ethyl group are especially desirable, although especially limitation is not carried out about the kind and number of alkyl groups also in these preferably.

[0009] And as an example of a phenyl group in which you may have the alkyl group, a phenyl group, a tolyl group, a phenethyl machine, a propyl phenyl group, a butylphenyl group, a hexyl phenyl group, a dimethylphenyl machine, etc. are mentioned, for example. Moreover, R expresses the phenyl group which may have the hydrogen atom, the carbon number 1, the alkyl group of 4, or the alkyl group. A carbon number 1 or the alkyl group of 4 expresses a methyl group, an ethyl group, n-propyl group, i-propyl group, n-butyl, i-butyl, a sec-butyl, and a tert-butyl here. Moreover, the phenyl group which may have the alkyl group is similarly defined as phi, although it becomes independent, respectively.

[0010] And as an example of the vinylene carbonate which has the phenyl group of such a general formula (I), phenyl vinylene carbonate, diphenyl vinylene carbonate, methylphenyl vinylene carbonate, ethyl phenyl vinylene carbonate, etc. can be mentioned. Two or more sorts may be mixed and these may be used. In addition, they are a method, for example, Morris, well-known about the inside of the compound of a formula (I), and phenyl vinylene carbonate, L.R.J.Org.Chem., 27 and 1451 (1962), Breitbeil, F.W., et al., Transactions, and Ill.State. Based on the method of a publication, it is compoundable to Acad.Sci., 67,139 (1974), etc.

[0011] To the above-mentioned organic system solvent, ethylene carbonate, propylene carbonate, Annular carbonate, such as butylene carbonate, dimethyl carbonate, Chain-like carbonate, such as diethyl carbonate and ethyl methyl carbonate Cyclic ester, such as gamma-butyrolactone and gamma-valerolactone, methyl acetate, Chain-like ester, such as a methyl propionate, a tetrahydrofuran, 2-methyl tetrahydrofuran, Sulfur-containing organic solvents, such as chain-like ether, such as cyclic ether, such as a tetrahydropyran, dimethoxyethane, and a dimethoxymethane, a sulfolane, and a diethyl sulfone, etc. can be mixed and used. Two or more kinds may be mixed and these solvents may be used.

[0012] In addition, the compound of a formula (I) is used so that the content in the organic system solvent may usually become preferably 0.05 to 40% of the weight 0.1 - 20% of the weight of within the limits. Since the viscosity of the electrolytic solution will become high, conductivity will become low and the performance of a cell will fall if sufficient coat formation is not made as the content is less than 0.05 % of the weight, and it is used exceeding 40 % of the weight, it is not desirable.

[0013] About a solute, lithium salt is usually used. Although especially limitation is not carried out about lithium salt, as the example As mineral salt, for example, LiClO₄, LiPF₆, and LiBF₄, LiAsF₆, LiSbF₆, LiI, LiBr, LiCl, LiAlCl₄, LiHF₂, LiSCN, and LiBph₄ It is mentioned. etc. -- as an organic salt LiCF₃ SO₃, LiN (CF₃ SO₂)₂, LiN (CF₃ CF₂ SO₂)₂, LiN (CF₃ SO₂) (C₄ F₉ SO₂), and LiC(CF₃ SO₂)₃ etc. -- fluorine-containing organic lithium salt is mentioned [for example,]

[0014] the inside of these, LiPF₆ and LiBF₄, LiN (CF₃ SO₂)₂, and LiN (CF₃ CF₂ SO₂)₂ etc. -- it is desirable In addition, two or more kinds may be mixed and these solutes may be used. Moreover, 0.5-2 mols /of concentration of the solute in the electrolytic solution are [1.] usually 0.5-1.5 mols/l. preferably. Since the conductivity of the electrolytic solution falls in the range which exceeds 1. in less than 0.5 mols [1.] /or two mols /, it is not desirable.

[0015] The electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries of this invention is suitably usable as the general electrolytic solution for lithium secondary batteries. A lithium secondary battery considers a negative electrode, a positive electrode, and the electrolytic solution as basic composition. The metallic-oxide material which can emit [occlusion and] lithiums, such as carbonaceous material as a negative-electrode material which can emit [occlusion and] lithiums, such as a pyrolysis object of the organic substance in various pyrolysis conditions, and an artificial graphite, a natural graphite, a tin oxide, and oxidization silicon, a lithium metal, and various lithium alloys can be used. Two or more kinds may be mixed and such negative-electrode material may be used. The configuration of a negative electrode has the usable pellet electrode which performed the sheet electrode and press forming which were applied to the charge collector, after mixing with a binder and an electric conduction agent if needed. Metals, such as copper, nickel, and stainless steel, are used and the quality of the material of the charge collector for negative electrodes has desirable copper from the point of processability and cost.

[0016] As a positive-electrode material, the material which can emit [occlusion and] lithiums, such as carbonaceous material, such as transition-metals oxide material [, such as lithium transition-metals multiple-oxide material, such as a lithium cobalt oxide and a lithium nickel oxide and manganese dioxide,], graphite, etc. fluoride, is usable. The configuration of a positive electrode has the usable pellet electrode which performed the sheet electrode and press forming which were applied to the charge collector, after mixing with a binder and an electric conduction agent if needed.

[0017] As for the quality of the material of the charge collector for positive electrodes, metals, such as aluminum, titanium, and a tantalum, or the alloy of those is used. In these, since especially aluminum or its alloy is lightweight, it is desirable in respect of an energy density. When assembling a cell, a cell is further constituted using parts, such as separator, a terminal, and an outside can.

[0018] As separator, a porous sheet or a nonwoven fabric etc. which uses polyolefines, such as polyethylene and polypropylene, as a raw material is used. The configuration of a cell has the usable coin type which carried out the laminating of the cylinder type, pellet electrode, and separator of the inside-out configuration which combined the cylinder type, pellet electrode, and separator which made a sheet electrode and separator the shape of a spiral.

[0019]

[Example] Although an example and the example of comparison are given to below and this invention is explained to it still more concretely, this invention is not limited to these examples, unless the summary is exceeded.

[0020] (Example 1) About the electrolytic solution, phenyl vinylene carbonate is dissolved in the mixture (1:1:1 volume ratios)

of ethylene carbonate, propylene carbonate, and ethyl methyl carbonate at 10% of the weight of a rate, using as a solute the 6 fluoride [phosphoric-acid] lithium (LiPF₆) which fully dried under dryness argon atmosphere, and it is LiPF₆ further. It dissolved and prepared at a rate of one mol/l. the artificial-graphite powder KS-44 (TIMCAL, LTD. make, tradename) 94 weight section -- polyvinylidene-fluoride KF-1000 (KUREHA chemistry company make --) What mixed the tradename 6 weight section, was made to distribute by the N-methyl-2-pyrrolidone, and was made into the shape of a slurry is uniformly applied on copper foil with a thickness of 18 micrometers which is a charge collector. separator Celgard 3401 (hex TOSERA needs company make --) which consists of a microporosity film of the polypropylene into which the sheet electrode pierced in the predetermined configuration was made into the operation pole after dryness, and the electrolytic solution was infiltrated The coin type half cell constituted considering the lithium foil as a counter electrode through the tradename was produced.

[0021] (Example 2) Phenyl vinylene carbonate is dissolved in propylene carbonate at 10% of the weight of a rate, and it is LiPF₆ further. The coin type half cell was produced like the example 1 except having used the electrolytic solution dissolved and prepared at a rate of one mol/l.

[0022] (Examples 1 and 2 of comparison) The coin type half cell was produced like 1 and 2 except having not added phenyl vinylene carbonate in examples 1 and 2, respectively.

[0023] (Example 3) In the example 1, the coin type half cell was produced like the example 1 except having used diphenyl vinylene carbonate instead of phenyl vinylene carbonate.

[0024] (Example 4) In the example 2, the coin type half cell was produced like the example 2 except having used diphenyl vinylene carbonate instead of phenyl vinylene carbonate.

[0025] Next, in 25 degrees C, the charge and discharge test was performed by the constant current (discharge-final-voltage 0V and 0.4mA) by the 0.2mA constant current charge final-voltage 1.5V about the coin type half cell of the examples 1-4 produced as mentioned above and the examples 1-2 of comparison. The capacity-potential curve accompanying the charge and discharge of 1 cycle eye of an example 1 and the example 1 of comparison is shown in drawing 1, and the enlarged view at the time of the early stages of electric discharge is shown in drawing 2. Capacity shows the capacity per [which was used as an operation pole] graphite weight here. Moreover, the charge capacity (** dope capacity of the lithium from an operation pole) and efficiency (** dope capacity / dope capacity) of 10 cycle eye of examples 1-4 and the examples 1-2 of comparison are shown in Table 1.

[0026] Although it is shown that the flat portion was observed by the 0.8V neighborhood and the electrolytic solution has decomposed when phenyl vinylene carbonate is not included in the electrolytic solution from drawing 1, when the electrolytic solution containing phenyl vinylene carbonate is used, the flat portion of the 0.8V neighborhood based on decomposition of the electrolytic solution is not observed, but decomposition of the electrolytic solution is suppressed. Moreover, when the electrolytic solution containing phenyl vinylene carbonate is used from the enlarged view of drawing 2, a part for a potential flat part is observed by the 1.5V neighborhood, the coat of the ionic permeability of the phenyl vinylene carbonate origin generates efficiently with this potential, and it is thought that decomposition of the electrolytic solution is suppressed by this coat.

[0027] Charge capacity and efficiency are remarkably improved by using the electrolytic solution containing the vinylene carbonate derivative which has a phenyl group so that clearly from Table 1. Furthermore, although propylene carbonate cannot decompose violently on the graphite front face used as an operation pole in the case of the electrolytic solution of a propylene carbonate independent solvent and cannot obtain charge capacity from examples 2 and 4 and the example 2 of comparison to it, charge and discharge become possible by containing the vinylene carbonate derivative which has a phenyl group.

[0028]

[Table 1]

表 1

	10サイクル目充電容量 mAh/g	10サイクル目効率 %
実施例 1	292.4	99.9
実施例 2	256.4	98.0
実施例 3	180.2	98.8
実施例 4	52.6	98.2
比較例 1	122.4	85.2
比較例 2	—	—

[0029]

[Effect of the Invention] By using the organic system solvent which contains the vinylene carbonate derivative which has a phenyl group as a solvent of the electrolytic solution for non-drainage system rechargeable batteries, the protective coating of quite stable ionic permeability generates on an electrode, and decomposition of the electrolytic solution is suppressed to the minimum. When a rechargeable battery is produced using the above-mentioned electrolytic solution, while a high capacity is obtained, the cell which was excellent in the cycle property can be produced, and it can contribute to the miniaturization of a nonaqueous electrolyte rechargeable battery, and highly efficient-ization.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-339849

(43) 公開日 平成11年(1999)12月10日

(51) IntCl.⁸

H 0 1 M 10/40

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

A

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-144105

(22) 出願日 平成10年(1998) 5月26日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 鈴木 仁

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 佐藤 智洋

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(72) 発明者 古田土 稔

茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号

三菱化学株式会社筑波研究所内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 聡司

(54) 【発明の名称】 非水系二次電池用電解液

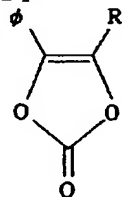
(57) 【要約】

【課題】 電解液の分解を最小限に抑え、且つこれを用いて二次電池を作製した場合、容量が高く、且つサイクル特性の優れた電池を作製することができる非水系二次電池用電解液の提供。

【解決手段】 溶質及び有機系溶媒からなる非水系二次電池用電解液において、前記有機系溶媒が下記一般式

(I) で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水系二次電池用電解液、

【化1】



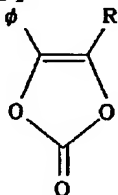
(I)

(式中、φはアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、Rは水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 溶質及び有機系溶媒からなる非水系二次電池用電解液において、前記有機系溶媒が下記一般式（I）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水系二次電池用電解液。

【化1】



(I)

（式中、 ϕ はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、Rは水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す）

【請求項2】 有機系溶媒が更に環状カーボネート又は鎖状カーボネートを含有することを特徴とする請求項1に記載の非水系二次電池用電解液。

【請求項3】 溶質がリチウム塩であることを特徴とする請求項1又は2に記載の非水系二次電池用電解液。

【請求項4】 有機系溶媒中の式（I）の化合物の含有量が0.05～40重量%であることを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の非水系二次電池用電解液。

【請求項5】 非水系電解液中の溶質濃度が、0.5～2モル/リットルであることを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の非水系二次電池用電解液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、非水系二次電池用電解液に関する。詳しくは、特定の芳香族カーボネートを含有する非水系二次電池用電解液に関する。本発明の電解液は、その分解を最小限に抑えることができ、また、容量が高く、サイクル特性の優れたリチウム二次電池を作製することができる。

【0002】

【従来の技術】近年の電気製品の軽量化、小型化に伴い、高いエネルギー密度を持つ非水系二次電池（リチウム二次電池）が注目され様々な研究が行われている。また、リチウム二次電池の適用分野の拡大に伴い電池特性の改善も要望され、それに対応して電解液の改善も要望されている。非水系電解液の溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、 γ -ブチロラクトン等のカーボネート類又はエステル類の非水系有機溶媒が用いられてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、リチウム二次電池については使用電位幅が3V以上もあり、極めて活性の高いリチウムが使用されることにより、上記のような比較的安定な非水系有機溶媒を含む電解液を使

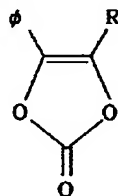
用しても、充放電過程において電極表面での電解液の分解は避けられず、それ起因して充放電効率の低下、サイクル特性の低下等の問題があった。本発明は、かかる問題点を解決するためになされたものであり、非水系電解液二次電池の電解液の分解を最小限に抑えて、サイクル特性の優れた高エネルギー密度の非水系二次電池用電解液を提供するものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、かかる事情に鑑み鋭意検討した結果、特定の芳香族カーボネートを含有する有機系溶媒を用いることにより前記課題を解決し得ることを見出し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明の要旨は、溶質及び有機系溶媒からなる非水系二次電池用電解液において、前記有機系溶媒が下記一般式（I）で表される化合物から選ばれる少なくとも一種を含有することを特徴とする非水系二次電池用電解液、

【0005】

【化2】



(I)

【0006】（式中、 ϕ はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表し、Rは水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す）

【0007】

【作用】非水系二次電池用電解液の溶媒として、フェニル基を有するビニレンカーボネート誘導体を含有する有機系溶媒を使用することにより、電解液と接する電極表面にかなり安定なイオン透過性の保護被膜が生成し、電解液の分解が最小限に抑えられると考えられる。

【0008】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明の電解液は、有機系溶媒として一般式（I）で表される化合物を含有することを特徴とする。一般式（I）において、 ϕ はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで、アルキル基の種類及び数については特に限定はされないが、好ましくは、炭素数1～8のアルキル基、その具体例としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基等が挙げられ、これらの中でもメチル基、エチル基が特に好ましいものである。

【0009】そして、アルキル基を有していてもよいフェニル基の具体例としては、例えばフェニル基、トリル基、フェネチル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ジメチルフェニル基、等が

挙げられる。また、Rは水素原子、炭素数1ないし4のアルキル基又はアルキル基を有していてもよいフェニル基を表す。ここで炭素数1ないし4のアルキル基とは、例えばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*i*-プロピル基、*n*-ブチル基、*i*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基を表す。また、アルキル基を有していてもよいフェニル基については、それぞれ独立したものであるが、 ϕ と同様に定義される。

【0010】そして、このような一般式(1)のフェニル基を有するビニレンカーボネート類の具体例としては、フェニルビニレンカーボネート、ジフェニルビニレンカーボネート、メチルフェニルビニレンカーボネート、エチルフェニルビニレンカーボネート等を挙げることができる。これらは二種以上混合して用いてもよい。なお、式(1)の化合物の中、フェニルビニレンカーボネートについては、公知の方法、例えば、Morris, L. R. J. Org. Chem., 27, 1451 (1962)、Breitbeil, F. W., et al., Transactions, Ill. State Acad. Sci., 67, 139 (1974)等に

記載の方法に準拠して合成することができる。
【0011】上記有機系溶媒にはエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート等の環状カーボネート類、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の鎖状カーボネート類、 γ -ブチロラクトン、 γ -バレロラクトン等の環状エステル類、酢酸メチル、プロピオン酸メチル等の鎖状エステル類、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン等の環状エーテル類、ジメトキシエタン、ジメトキシメタン等の鎖状エーテル類、スルフォラン、ジエチルスルホン等の含硫黄有機溶媒等を混合して使用することができる。これらの溶媒は二種以上混合して用いてもよい。

【0012】なお、式(1)の化合物は、その有機系溶媒中の含有量が通常0.05~40重量%、好ましくは0.1~20重量%の範囲内となるように用いられる。その含有量が0.05重量%未満であると、十分な被膜形成がなされず、また、40重量%を越えて使用すると電解液の粘度が高くなって電気伝導率が低くなり、電池の性能が低下するため好ましくない。

【0013】溶質については、通常、リチウム塩が用いられる。リチウム塩については特に限定はされないが、その具体例としては、無機塩として、例えばLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiSbF₆、LiI、LiBr、LiCl、LiAlCl₄、LiHF₂、LiSCN、LiBPh₄等が挙げられ、また、有機塩として、例えば、LiCF₃SO₃、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂、LiN(CF₃SO₂)(C₄F₉SO₂)、LiC(CF₃SO₂)₃等の含フッ素有機

チウム塩が挙げられる。

【0014】これらの中、LiPF₆、LiBF₄、LiN(CF₃SO₂)₂、LiN(CF₃CF₂SO₂)₂等が好ましい。なお、これらの溶質は二種以上混合して用いてもよい。また、電解液中の溶質の濃度は、通常0.5~2モル/リットル、好ましくは0.5~1.5モル/リットルである。0.5モル/リットル未満又は2モル/リットルを越える範囲では、電解液の電気伝導率が低下するため好ましくない。

【0015】本発明の非水系二次電池用電解液は、一般のリチウム二次電池用電解液として好適に使用可能である。リチウム二次電池は負極、正極及び電解液を基本構成とする。負極材料としては、様々な熱分解条件での有機物の熱分解物や人造黒鉛、天然黒鉛等のリチウムを吸蔵・放出可能な炭素質材料、酸化錫、酸化珪素等のリチウムを吸蔵・放出可能な金属酸化物材料、リチウム金属、種々のリチウム合金を用いることができる。これらの負極材料は二種以上混合して用いても良い。負極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。負極用集電体の材質は、銅、ニッケル、ステンレス等の金属が使用され、加工性とコストの点から銅が好ましい。

【0016】正極材料としては、リチウムコバルト酸化物、リチウムニッケル酸化物等のリチウム遷移金属複合酸化物材料、二酸化マンガン等の遷移金属酸化物材料、フッ化黒鉛等の炭素質材料等のリチウムを吸蔵・放出可能な材料が使用可能である。正極の形状は、必要に応じて結着剤及び導電剤と共に混合した後、集電体に塗布したシート電極及びプレス成形を施したペレット電極が使用可能である。

【0017】正極用集電体の材質は、アルミニウム、チタン、タンタル等の金属又はその合金が用いられる。これらの中で、特にアルミニウム又はその合金が軽量であるためエネルギー密度の点で望ましい。電池を組み立てる場合には、更にセパレータ、端子、外缶等の部品を用いて電池が構成される。

【0018】セパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを原料とする多孔性シート又は不織布等が用いられる。電池の形状は、シート電極及びセパレータをスパイラル状にしたシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを組み合わせたインサイドアウト構造のシリンダータイプ、ペレット電極及びセパレータを積層したコインタイプ等が使用可能である。

【0019】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限りこれらの実施例に限定されるものではない。

【0020】(実施例1)電解液については、乾燥アル

ゴン雰囲気下で、十分に乾燥を行った六フッ化リン酸リチウム (LiPF_6) を溶質として用い、エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとエチルメチルカーボネートの混合物 (1:1:1体積比) にフェニルビニレンカーボネートを10重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した。人造黒鉛粉末KS-44 (ティムカル社製、商品名) 94重量部にポリフッ化ビニリデンKF-1000 (クレハ化学社製、商品名) 6重量部を混合し、N-メチル-2-ピロリドンで分散させスラリー状としたものを集電体である厚さ18 μm の銅箔上に均一に塗布し、乾燥後、所定の形状に打ち抜いたシート電極を作用極とし、電解液を含浸させたポリプロピレンの微孔性フィルムからなるセパレーターセルガード3401 (ヘキストセラニーズ社製、商品名) を介してリチウム箔を対極として構成されたコイン型ハーフセルを作製した。

【0021】 (実施例2) プロピレンカーボネートにフェニルビニレンカーボネートを10重量%の割合で溶解し、更に LiPF_6 を1モル/リットルの割合で溶解して調製した電解液を用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

【0022】 (比較例1、2) それぞれ実施例1、2においてフェニルビニレンカーボネートを添加しなかった以外は1、2と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

【0023】 (実施例3) 実施例1において、フェニルビニレンカーボネートの代わりにジフェニルビニレンカーボネートを用いた以外は実施例1と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

【0024】 (実施例4) 実施例2において、フェニルビニレンカーボネートの代わりにジフェニルビニレンカーボネートを用いた以外は実施例2と同様にしてコイン型ハーフセルを作製した。

【0025】 次に、上記のようにして作製した実施例1

～4及び比較例1～2のコイン型ハーフセルについて、25℃において、0.2mAの定電流で放電終止電圧0V、0.4mAの定電流で充電終止電圧1.5Vで充放電試験を行った。実施例1及び比較例1の1サイクル目の充放電に伴う容量-電位曲線を図1に、また、放電初期時の拡大図を図2に示す。ここで容量とは、作用極として使用した黒鉛重量当りの容量を示す。また、実施例1～4及び比較例1～2の10サイクル目の充電容量 (作用極からのリチウムの脱ドープ容量) と効率 (脱ドープ容量/ドープ容量) を表1に示す。

【0026】 図1より電解液中にフェニルビニレンカーボネートを含まない場合には、0.8V付近に平坦な部分が観測され、電解液が分解していることが示されるが、フェニルビニレンカーボネートを含有する電解液を使用した場合には、電解液の分解に基づく0.8V付近の平坦な部分は観測されず、電解液の分解が抑制されている。また図2の拡大図から、フェニルビニレンカーボネートを含有する電解液を使用した場合には、1.5V付近に電位平坦部分が観測され、この電位でフェニルビニレンカーボネート由来のイオン透過性の被膜が効率よく生成し、この被膜によって電解液の分解が抑制されているものと考えられる。

【0027】 表1からも明らかなように、フェニル基を有するビニレンカーボネート誘導体を含有する電解液を使用することにより、充電容量、効率共に著しく改善されている。更に実施例2、4及び比較例2より、プロピレンカーボネート単独溶媒の電解液の場合には、プロピレンカーボネートが作用極として用いた黒鉛表面で激しく分解し、充電容量を得ることはできないが、フェニル基を有するビニレンカーボネート誘導体を含有することにより充放電が可能となる。

【0028】

【表1】

表1

	10サイクル目充電容量 mAh/g	10サイクル目効率 %
実施例1	292.4	99.9
実施例2	256.4	98.0
実施例3	180.2	98.8
実施例4	52.6	98.2
比較例1	122.4	85.2
比較例2	—	—

【0029】

【発明の効果】非水系二次電池用電解液の溶媒として、フェニル基を有するビニレンカーボネート誘導体を含む有機系溶媒を使用することにより、かなり安定なイオン透過性の保護被膜が電極上に生成し、電解液の分解が最小限に抑えられる。上記電解液を用いて二次電池を作製した場合、高い容量が得られると共に、サイクル特性の優れた電池を作製することができ、非水系電解液二*

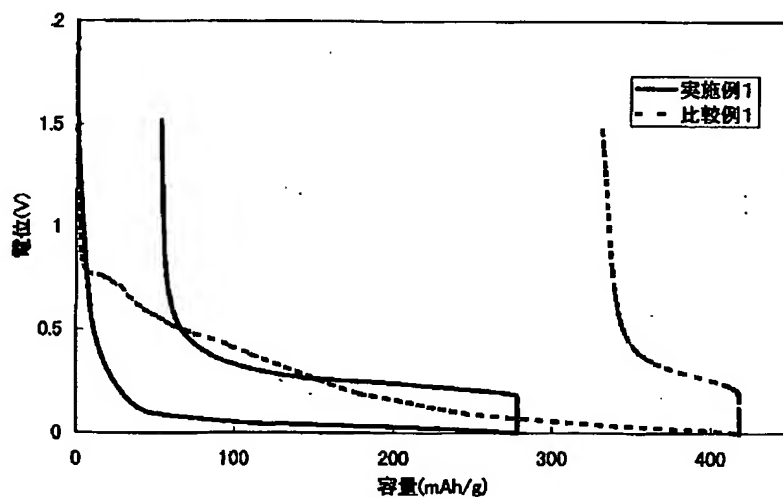
* 次電池の小型化、高性能化に寄与することができる。

【図面の簡単な説明】

20 【図1】本発明の実施例1及び比較例1の1サイクル目における充放電に伴う容量-電位曲線を示すグラフ。

【図2】本発明の実施例1及び比較例1の1サイクル目における充放電に伴う容量-電位曲線を示すグラフの放電初期時を拡大して示したグラフ。

【図1】



【図2】

